

PAT-NO: JP411100230A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11100230 A  
TITLE: INFRARED RAY TRANSMITTING GLASS CERAMICS  
PUBN-DATE: April 13, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIMATANI, NARUTOSHI	N/A
SAKAMOTO, AKIHIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09279593

APPL-DATE: September 25, 1997

INT-CL (IPC): C03C004/10, A47J036/04 , C03C003/085 , C03C003/087 , C03C010/14

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an infrared ray transmitting glass ceramics free from the fear of environmental pollution and suitable as a top plate of cooking utensils.

SOLUTION: This infrared ray transmitting glass ceramics has a composition by weight of 60-72% SiO<sub>2</sub>, 14-28% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5-5.5% Li<sub>2</sub>O, 0.1-3% MgO, 0.1-3% ZnO, 0-3% CaO, 0-5% BaO, 0.1-1% H<sub>2</sub>O, 0-1% K<sub>2</sub>O, 3-6% TiO<sub>2</sub>, 0-3% ZrO<sub>2</sub>, 0-3% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.01-0.03% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.1-2% SnO<sub>2</sub>, 0-1% Cl and is structured by depositing  $\beta$ -quartz solid solution as a main crystal.

COPYRIGHT: (C)1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100230

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 3 C 4/10

C 0 3 C 4/10

A 4 7 J 36/04

A 4 7 J 36/04

C 0 3 C 3/085

C 0 3 C 3/085

3/087

3/087

10/14

10/14

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-279593

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月25日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 嶋谷 成俊

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(72) 発明者 坂本 明彦

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 赤外線透過ガラスセラミックス

(57) 【要約】

【課題】 環境を汚染するおそれがなく、調理器のトッププレートとして好適な赤外線透過ガラスセラミックスを提供する。

【解決手段】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60~72%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14~28%、Li<sub>2</sub>O 2.5~5.5%、MgO 0.1~3%、ZnO 0.1~3%、CaO 0~3%、BaO 0~5%、Na<sub>2</sub>O 0.1~1%、K<sub>2</sub>O 0~1%、TiO<sub>2</sub> 3~6%、ZrO<sub>2</sub> 0~3%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0~3%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01~0.03%、SnO<sub>2</sub> 0.1~2%、Cl 0~1%の組成を有し、主結晶としてβ-石英固溶体を析出してなることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60～72%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14～28%、Li<sub>2</sub>O 2.5～5.5%、MgO 0.1～3%、ZnO 0.1～3%、CaO 0～3%、BaO 0～5%、Na<sub>2</sub>O 0.1～1%、K<sub>2</sub>O 0～1%、TiO<sub>2</sub> 3～6%、ZrO<sub>2</sub> 0～3%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～3%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01～0.03%、SnO<sub>2</sub> 0.1～2%、Cl 0～1%の組成を有し、主結晶としてβ-石英固溶体を析出してなることを特徴とする赤外線透過ガラスセラミックス。

【請求項2】 調理器のトッププレートとして用いられることを特徴とする請求項1の赤外線透過ガラスセラミックス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は赤外線透過ガラスセラミックスに関し、特にスムーストップ型の調理器用トッププレートとして用いられる赤外線透過ガラスセラミックスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】調理器のトッププレートには、赤外線透過率が高いこと、美観を損ねないように内部の発熱手段が透視し難いこと、機械的強度や化学的耐久性が高いこと、耐熱衝撃性が高いこと等が要求され、従来より濃褐色で赤外線透過率の高い低膨張のLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスセラミックスが使用されている。この種の材料として、例えば特公昭60-54896号にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を添加したLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系の赤外線透過ガラスセラミックスが開示されている。

【0003】ところでこの種のガラスセラミックスは、1400℃を超える高温熔融を必要とする。このためガラス中に添加される清澄剤には、高温での熔融時に清澄ガスを多量に発生することができるAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】バッチ熔融において、原料中のAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は400～500℃でAs<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に酸化された後、1200～1800℃で再びAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に還元され、酸素ガスを放出する。この酸素ガスがガラス中の泡に拡散することにより、泡の拡大、浮上促進が起こり、泡が除去される。As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、この作用により、ガラスの清澄剤として広く使用されており、特に高温熔融が必要なLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスセラミックスの清澄剤として非常に有効である。ところがAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は毒性が強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等で環境を汚染する可能性がある。

【0005】本発明の目的は、環境を汚染するおそれがなく、調理器のトッププレートとして好適な赤外線透過ガラスセラミックスを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外の清澄剤として、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、各種の塩化物、及び各種の硫化物があるが、中でもSnO<sub>2</sub>や塩化物は1400℃を超える温度域で清澄効果を発揮するため、高温熔融を要するガラスの清澄剤に適している。しかしSnO<sub>2</sub>は還元性が強く、ガラスセラミックスの色調を大きく変えてしまう。また調理器のトッププレートとして使用する場合、赤外域の透過率が減少し、加熱効率が低下する。

【0007】本発明者等は種々の実験を行った結果、SnO<sub>2</sub>を添加するとV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の発色が強まるために色調が変わること、及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の発色を弱めるにはその添加量を低減すればよいことを見だし、本発明として提案するものである。

【0008】即ち、本発明の赤外線透過ガラスセラミックスは、重量百分率でSiO<sub>2</sub> 60～72%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 14～28%、Li<sub>2</sub>O 2.5～5.5%、MgO 0.1～3%、ZnO 0.1～3%、CaO 0～3%、BaO 0～5%、Na<sub>2</sub>O 0.1～1%、K<sub>2</sub>O 0～1%、TiO<sub>2</sub> 3～6%、ZrO<sub>2</sub> 0～3%、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0～3%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.01～0.03%、SnO<sub>2</sub> 0.1～2%、Cl 0～1%の組成を有し、主結晶としてβ-石英固溶体を析出してなることを特徴とする。

## 【0009】

【作用】本発明の赤外線透過ガラスセラミックスは、清澄剤としてSnO<sub>2</sub>を0.1～2%（好ましくは0.3～1.8%）、Clを0～1%（好ましくは0.01～1%）含有する。SnO<sub>2</sub>は1400℃以上の高温度域で、Snイオンの価数変化による化学反応（SnO<sub>2</sub>

[4価]→SnO[2価]）によって清澄ガスである多量の酸素ガスを放出する。一方、Clは塩化物としてガラス原料に添加され、ガラス融液中Clイオンの形で存在する。このClイオンは、酸素ガスと同様、ガラスの温度が高くなるとともに泡に拡散し、泡の拡大、浮上促進を起こす。本発明においては、SnO<sub>2</sub>を単独で用いてもよいが、より高い清澄性を得るためにClを共存させることが望ましい。

【0010】本発明のガラスセラミックスは、β-石英固溶体を主結晶とするLi<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスセラミックスである。Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスセラミックスは、β-石英固溶体やβ-スボジュメンを析出し、高い機械的強度や化学的耐久性を示すものであるが、β-スボジュメンの析出量が多くなるとガラスセラミックスが白濁して外観上問題があるだけでなく、熱膨張係数が高くなり、また赤外線透過率が低下して好ましくない。このため本発明ではβ-石英固溶体を主結晶とすることを特徴とする。

【0011】以下、組成範囲を上記のように限定した理

由を述べる。

【0012】 $\text{SiO}_2$  が60%より少ないと熱膨張係数が大きくなりすぎる。一方、72%より多いとガラス溶融が困難になる。 $\text{SiO}_2$  の好適な範囲は61~70%である。

【0013】 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が14%より少ないと化学的耐久性が低下し、またガラスが失透し易くなる。一方、28%より多いとガラスの粘度が大きくなりすぎてガラス溶融が困難になる。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の好適な範囲は16~25%である。

【0014】 $\text{Li}_2\text{O}$  が2.5%より少ないと結晶物が白濁し易くなり、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。一方、5.5%より多い場合も白濁し易くなり、またガラスが失透し易くなる。 $\text{Li}_2\text{O}$  の好適な範囲は3~5%である。

【0015】 $\text{MgO}$  及び  $\text{ZnO}$  がそれぞれ0.1%より少ないと結晶性が低くなり、結晶化が困難になる。一方、それぞれ3%より多いと結晶物が白濁し、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{MgO}$  及び  $\text{ZnO}$  の好適な範囲は何れも0.2~2.5%である。

【0016】 $\text{CaO}$  が3%及び  $\text{BaO}$  が5%より多いと結晶物が白濁し、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{CaO}$  及び  $\text{BaO}$  の好適な範囲は、0~2%及び0~4%である。

【0017】 $\text{Na}_2\text{O}$  が0.1%より少ないと結晶性が低くなり、1%より多いと結晶物が白濁し、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{Na}_2\text{O}$  の好適な範囲は0.1~0.8%である。

【0018】 $\text{K}_2\text{O}$  が1%より多いと結晶物が白濁し、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{K}_2\text{O}$  の好適な範囲は0~0.8%である。

【0019】 $\text{TiO}_2$  が3%より少ないと結晶性が低くなり、6%を超えるとガラスが失透し易くなり、また色調が濃くなりすぎて、赤外線透過率が低下する。 $\text{TiO}_2$  の好適な範囲は3.4~5.5%である。

【0020】 $\text{ZrO}_2$  が3%より多いとガラスが失透し易くなる。 $\text{ZrO}_2$  の好適な範囲は0~2.5%である。

【0021】 $\text{P}_2\text{O}_5$  が3%より多いと結晶物が白濁し、また熱膨張係数が大きくなりすぎる。 $\text{P}_2\text{O}_5$  の好適な範囲は0~2.5%である。

【0022】 $\text{V}_2\text{O}_5$  が0.01%より少ないと色調が薄くなり、可視光での透過率が高くなりすぎる。一方、0.03%より多いと色調が濃くなりすぎ、赤外線透過

率が低くなりすぎる。 $\text{V}_2\text{O}_5$  の好適な範囲は0.01~0.02%である。

【0023】 $\text{SnO}_2$  が0.1%より少ないと澄清効果がなく、2%より多いと色調が濃くなりすぎる。またガラス溶融が困難になったり、失透し易くなる。 $\text{SnO}_2$  の好適な範囲は0.3~1.8%である。

【0024】 $\text{Cl}$  が1%より多いと化学的耐久性が低下する。 $\text{Cl}$  の好適な範囲は0.01~1%である。

【0025】上記組成を有するガラスセラミックスは、板厚3mmで、波長500nmにおいて5%以下の可視光の透過率、波長1500nmにおいて70%以上の赤外線透過率を有する。また本発明のガラスセラミックスは、30~750℃の範囲において $-5\sim 30\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の平均線熱膨張係数を示す。

【0026】本発明の赤外線透過ガラスセラミックスは、以下のようにして製造することができる。

【0027】まず重量百分率で $\text{SiO}_2$  60~72%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14~28%、 $\text{Li}_2\text{O}$  2.5~5.5%、 $\text{MgO}$  0.1~3%、 $\text{ZnO}$  0.1~3%、 $\text{CaO}$  0~3%、 $\text{BaO}$  0~5%、 $\text{Na}_2\text{O}$  0.1~1%、 $\text{K}_2\text{O}$  0~1%、 $\text{TiO}_2$  3~6%、 $\text{ZrO}_2$  0~3%、 $\text{P}_2\text{O}_5$  0~3%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.01~0.03%の組成となるようにガラス原料を調合する。このとき澄清剤として $\text{SnO}_2$  を0.1~2%及び塩化物を $\text{Cl}$ 換算で0~5%添加する。

【0028】次に調合したガラス原料を1550~1700℃で4~20時間溶融した後、成形する。

【0029】続いてガラス成形体を700~800℃で2~4時間保持して核形成を行い、さらに800~900℃で1~3時間熱処理して結晶化させることにより、上記組成を有する赤外線透過ガラスセラミックスを得ることができる。

【0030】なお得られたガラスセラミックスは、切断、研磨等の後加工を施したり、表面に絵付け等を施して、トッププレート等の用途に供される。

【0031】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の赤外線透過ガラスセラミックスを説明する。

【0032】表1~3は本発明の実施例（試料No. 1~10）及び参考例（試料No. 11及び12）を示している。

【0033】

【表1】

試料No.		1	2	3	4
ガラス組成 重量%	SiO <sub>2</sub>	61.1	61.3	65.2	65.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.0	21.0	21.0	20.8
	Li <sub>2</sub> O	4.4	4.5	4.1	3.9
	MgO	0.8	0.8	0.5	0.7
	ZnO	0.4	0.5	0.7	0.6
	CaO	-	-	-	1.5
	BaO	3.0	3.0	1.0	-
	Na <sub>2</sub> O	0.5	0.3	0.2	0.7
	K <sub>2</sub> O	0.6	0.6	0.8	0.6
	TiO <sub>2</sub>	4.5	4.1	5.0	4.0
	ZrO <sub>2</sub>	-	2.0	-	-
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0	-	-	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.02	0.01
	SnO <sub>2</sub>	0.7	1.4	0.9	1.8
	Cl	-	0.5	0.6	0.3
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
白濁の有無		無	無	無	無
析出結晶		β-石英結晶	β-石英結晶	β-石英結晶	β-石英結晶
透過率					
500nm		3.1	4.1	1.0	4.0
1500nm		85.0	84.0	85.0	87.0
平均線熱膨張係数 (×10 <sup>-1</sup> /℃)		12	14	9	8
清澄性 (泡数/kg)		14	7	14	14

【0034】

\* \* 【表2】

試料No.		5	6	7	8
ガラス組成 重量%	SiO <sub>2</sub>	68.2	68.2	67.2	68.1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	22.4	19.0	18.0
	Li <sub>2</sub> O	4.2	4.0	3.5	4.8
	MgO	0.4	0.4	0.6	0.7
	ZnO	0.5	0.8	0.4	0.2
	CaO	-	-	1.5	-
	BaO	1.0	-	1.7	-
	Na <sub>2</sub> O	0.8	0.3	0.4	0.5
	K <sub>2</sub> O	0.4	0.6	0.3	0.5
	TiO <sub>2</sub>	3.4	4.3	4.1	4.6
	ZrO <sub>2</sub>	0.3	-	-	1.0
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	-	-	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.02	0.02	0.01
	SnO <sub>2</sub>	1.6	1.0	1.1	1.2
	Cl	0.4	-	0.2	0.4
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-
白濁の有無		無	無	無	無
析出結晶		β-石英結晶	β-石英結晶	β-石英結晶	β-石英結晶
透過率					
500nm		1.8	2.2	1.4	2.2
1500nm		83.0	82.0	83.0	87.0
平均線熱膨張係数 (×10 <sup>-1</sup> /℃)		8	7	3	1
清澄性 (泡数/kg)		5	20	6	12

【0035】

※ ※ 【表3】

試料No.		9	10	11	12
ガラス組成 重量%	SiO <sub>2</sub>	89.4	89.3	87.0	88.2
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	18.0	20.0	18.0
	Li <sub>2</sub> O	4.2	5.0	4.5	5.0
	MgO	0.7	0.3	0.5	0.3
	ZnO	0.3	0.4	0.5	0.4
	CaO	1.0	—	—	—
	BaO	0.7	2.4	—	1.4
	Na <sub>2</sub> O	0.8	0.6	0.5	0.6
	K <sub>2</sub> O	—	0.2	0.5	0.2
	TiO <sub>2</sub>	3.9	3.6	5.0	3.8
	ZrO <sub>2</sub>	0.5	0.5	—	0.5
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.01	0.3	0.1
	SnO <sub>2</sub>	1.0	0.9	—	1.9
清澄性 (泡数/kg)	Cl	—	0.8	—	0.8
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	1.2	—
白濁の有無		無	無	無	無
析出結晶		β-石英溶体	β-石英溶体	β-石英溶体	β-石英溶体
透過率					
500nm		3.0	3.2	3.0	0.0
1500nm		85.0	84.0	87.0	68.5
平均線熱膨張係数 (×10 <sup>-7</sup> /°C)		0	-2	0	1
清澄性 (泡数/kg)		15	5	10	10

【0036】各試料は次のようにして調製した。

【0037】まず表の組成を有するガラスとなるように原料を調合し、均一に混合した後、白金坩堝を用いて電気炉で1550~1650°Cで8~20時間熔融した。次いで熔融したガラスをカーボン定盤上に流しだし、ステンスローラーを用いて5mmの厚さに成形し、さらに徐冷炉を用いて室温まで冷却した。このガラス成形体を電気炉に入れ、300°C/hの速度で室温から780°Cまで昇温し、2時間保持して核形成を行った。続いて80°C/hの速度で850°Cまで昇温し、1時間保持して結晶化を行った後、炉冷した。

【0038】このようにして得られた実施例の各試料は、濃褐色から黒色で白濁のない外観を呈し、光沢のある平滑な表面を有していた。X線回折装置による測定の結果、何れの試料も主結晶としてβ-石英固溶体を析出していることが分かった。また25×30mmの大きさの光学研磨を施した3mm厚の試料片を作成し、分光光度計を用いて500nm及び1500nmの波長における透過率を測定した。その結果、何れの試料も500nmの波長において4.1%以下、1500nmの波長に\*

\* おいて82.0%以上の透過率を示し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の含有量が0.03%を超える試料No. 12よりも高い赤外線透過率が得られた。さらに試料を50mm×5mmφの無垢棒に加工し、30~750°Cの温度域での平均線熱膨張係数を測定したところ、-2~14×10<sup>-7</sup>/°Cであった。

【0039】次に清澄性の評価を行った。評価は、1550~1650°Cで4~8時間熔融し、ロール成型して試料を作製した後、試料中の単位重量当たりの泡数を計数することによって行った。その結果、実施例であるNo. 1~10の各試料は、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた参考例とほぼ同等の清澄性を示した。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の赤外線透過ガラスセラミックスは、清澄剤としてAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いる必要がないために、環境を汚染するおそれがない。また赤外線透過率が高く、可視光の透過率が低い。しかも機械的強度、化学的耐久性、耐熱衝撃性等の特性に優れるため、特にスムーズストップ型の調理器のトッププレートとして好適である。